Efektívny korózný monitoring

Effective corrosion monitoring

Halama M.¹, Zhu Y.², Ries R.¹

¹Technická univerzita v Košiciach, Slovensko

²South China University of Technology, Guangzhou, China

E-mail: maros.halama@tuke.sk

Práca sa zaoberá špeciálnym usporiadaním elektrochemického šumu, ktorá dovoľuje nedeštruktúrnú kvantifikáciu korózneho procesu zinkových povlakov. Štatistické výpočty nameraných dát a softvérová úprava bola navrhnutá pre efektívne priemyselné aplikácie korózneho monitoringu, hlavne v teréne. Metóda je schopná detekovať 5 stavov korózneho procesu na zinkových povlakoch. Momentálne prebieha verifikácia techniky na ďalších povlakovaných materiáloch.

This work presents a special configuration of electrochemical noise analysis technique allowing non-destructive quantification of corrosion activity on zinc-based coatings. The statistical treatment of measured data and software modification is proposed for effective industrial applications of corrosion monitoring, especially on site. Finally, the method is able to detect up to 5 levels of corrosion activities on zinc surfaces. Nowadays, the technique is being verified for other coating materials.

ÚVOD

Aktívny bezpečnostný manažment v automobilovom, plynárenskom, energetickom či potravinárskom priemysle zahŕňa aj korózný manažment. Ten je najefektívnejší, ak využíva techniky korózneho monitoringu. Požiadavku priemyslu na rýchle, nedeštruktívne, permanentné merania nespĺňa väčšina techník. Medzi nedeštruktúrnymi koróznymi testami, ktoré sa štandardne využívajú patrí napr. ľahko uskutočniteľné meranie hrúbky povlakov, ultrazvukové metódy, elektromagnetické metódy, rentgengrafické metódy. Tieto metódy však nedokážu hodnotiť stav korózneho procesu povlakov non-stop, t.j. posudzujú ho zväčša len po individuálnom posúdení zvýšeného rizika v kritickom mieste.

Pri testovaní kvality nových kovových či nekovových povlakov (anorganické, organické, mix, resp. organické s prímiesou nanočastíc atď.) v priebehu korózneho procesu v aplikačných podmienkach je nevyhnutné využívať techniky korózneho monitoringu, ktoré napomáhajú lepšiemu rozhodovaciemu prístupu v aktívnom koróznom manažmente. S ich pomocou sa dá efektívne podieľať na rozhodovacích procesoch pri riešení korózných problémov.

V poslednom období, hlavne v energetickom priemysle sa aplikovali metódy na princípe elektrochemického šumu. Tým, že táto metóda je založená na elektrochemickom princípe, a prah citlivosti pri meraní prúdových odoziev leží v intervale pA, dokáže odhodiť stav interakcie povrchu s prostredím. Metóda

elektrochemického šumu (ENA) sa úspešne aplikovala ako on-line a „in-situ“ monitorovacia metóda najmä ako strážca bezpečnosti korózných procesov v jadrovej energetike. Za jej hlavnú výhodu možno pokladať to, že je vhodná aj na meranie počas quázy-nestabilného stavu. Navyše pri meraní ENA sa uvažuje len so zmenou dát napätia a prúdu a nie ich absolútnych hodnôt, pri ktorých môžu vzniknúť chyby ako u klasických elektrochemických metód [1,2,3]. Nedeštruktúrna modifikácia ENA metódy bola vyvinutá skupinou Mills, Mabutt [4], pričom využíva bezkontaktné usporiadanie elektród (NOCS).

Pri vývoji efektívnej metódy korózneho monitoringu na princípe meraní elektrochemického šumu sme vychádzali práve z tohto usporiadania, mierne prispôbeného pre čo najjednoduchšie priemyselné aplikovanie v teréne. Takisto štatistický výpočet šumových potenciálov a prúdov bol za pomoci softvéru MATLAB prepracovaný tak, aby dával reprezentatívny výstup o aktivite korodovaného povrchu.

EXPERIMENT

NOCS usporiadanie ENA metódy je na Obr. 1 [5]. Výhodou usporiadania je, že plastický senzor sa prikladá k materiálu nedeštruktúrne. To predurčuje metódu pre uskutočnenie meraní v teréne na mieste.

Dve kalomelové elektródy boli uchytené pomocou frity hrotov do mikrociel o priemere 0,25 mm naplnených roztokom simulovaného kyslého dažďa

(SARS). Mikrocely sú konštruované z plexiskla s gumenými O-prstencami dotýkajúcimi sa povrchu vzoriek. Pracovné elektródy boli zafixované v mikrocelych tak, aby sa počas meraní udržiaval stály objem elektrolytu. Digitálny multimeter Keithley 2100 6 ½ bol prepojený s elektrochemickým zosilňovačom (LPMH07). Dáta potenciálového a prúdového šumu boli zbierané prenosným PC kontrolovaným softvérom Keithley-Tool bežiacim pod XP operačným systémom. Merania elektrochemického šumu sa uskutočňovali z krátkodobých meraní, sumárne 2000 bodov/hodnôt. Frekvencia zberu dát bola 10 Hz. Dáta boli následne vyhodnocované podprogramom skonštruovaným v softvéri MATLAB 2010a.

Obr. 1. Usporiadanie ENA (NOCS): 1 - kovová vzorka, 2 - PMMA senzor s 2 dierami, 3 - gumený O-prstenec, 4 - SCE elektródy, 5 - Faradayova klieťka

Fig. 1. NOCS setup of ENA: 1 - metallic sample, 2 - PMMA sensor with 2 holes, 3 - rubber O-ring, 4 - SCE electrodes, 5 - Faraday cage

Pozadie ENA (NOCS) usporiadania využívajúceho dve kalomelové elektródy je $1,5 \mu\text{V}$ pre štandardnú odchýlku potenciálového šumu ($\text{Stdev. } E_N$) a 40 pA pre štandardnú odchýlku prúdového šumu ($\text{Stdev. } I_N$).

Zo štatistického spracovania experimentálnych dát a výpočtov R_N pre rôzne stavy Zn povlaku je možné kvalitatívne hodnotiť medzi 5 stavmi koróznej aktivity (vid' Obr. 2). Všetky merania s kvantitatívnym výstupom vo forme R_N (Tab. 1) je možné zaradiť medzi 5 kvalitatívnych stavov aktivity/pasivity. U referenčnej vzorky, čo bola HDG oceľ ponorená 5 hodín v 8% kyseline octovej (Zn ref) je zrejme, že v tejto oblasti leží zároveň aj prah citlivosti tejto metódy - okolo $7 \text{ k}\Omega$. Naopak maximálnu hodnotu R_N , ktorú touto technikou je možné ešte stanoviť leží okolo $1,5 \text{ G}\Omega$. Tieto vysoké hodnoty sa vyskytujú napr. u finálnej úprave HDG plechov, u kvalitných kataforetických lakov atď.

Tab. 1. R_N hodnoty z meraní ENA (NOCS) pre rôzny stav aktivity u zinkového povlaku / R_N values of ENA (NOCS) measurement at different states of zinc surface

Vzorka	Stdev. E_N (V)	Stdev. I_N (A)	R_N (Ω)
Zn, referenčná	$3,52568 \cdot 10^{-5}$	$3,04901 \cdot 10^{-9}$	11 563
Zn, aktívny	$2,03321 \cdot 10^{-5}$	$2,94122 \cdot 10^{-9}$	6 912
Zn, expozícia v atm.	$5,09326 \cdot 10^{-4}$	$3,41018 \cdot 10^{-9}$	1 493 545
Zn + org. povlak	$3,27618 \cdot 10^{-4}$	$6,60045 \cdot 10^{-12}$	49 635 706

Obr. 2. Grafický výstup efektívneho korózneho monitoringu po meraní v teréne

Fig. 2. Graphical output of effective corrosion monitoring after measurements in terrain

ZÁVER

Z výsledkov výskumu a vývoja techniky korózneho monitoringu na princípe nedeštrukčných ENA meraní je zrejme, že aj pri krátkotrvajúcom meraní s vhodnou voľbou štatistického spracovania dát možno efektívne odhadnúť kvalitu korodovaných zinkových povlakov na oceli. Metóda ENA v usporiadaní NOCS bola pôvodne vyvinutá pre odhad kvality organických povlakov, lakov, čím sa rozširuje možnosť jej použitia v širokom aplikačnom rozsahu. Momentálne je v procese verifikácie aplikácia tejto techniky pre ďalšie kovové povlaky (Sn, Ni atď.).

Cieľom výskumného zámeru [5] bolo ošetriť experimentálne dáta vyhodnotenými rôznymi matematickými prístupmi (štandardná odchýlka, Fourierove transformácie, „Coulomb count“ teória, lokalizačný index atď.) využívajúc umelé neurónové siete. Momentálne je pre priemyselnú sféru pripravená jednoduchšia verzia, ktorá nepotrebuje sofistikované matematické postupy náročné na časové spracovanie a výstup aktivity korózie dáva okamžite v grafickej forme.

PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka financovaniu APVV agentúrou, projektom SK-AT-0013-08 – CARPREDICOR, VEGA 1/0824/12 a súčasne vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum výskumu účinnosti integrácie kombinovaných systémov obnoviteľných zdrojov energií, s kódom ITMS: 26220220064, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Schmitt, G. Listen to corrosion at work – A newly developed versatile corrosion monitoring tool ready for plant application, *Materials and Corrosion* **2007**, 58 (12), 924-939.
- [2] Nishikata, A., Ichibara, Y., Tsuru, T.J. Influence of Electrolyte Layer Thickness and pH on the Initial Stage of the Atmospheric Corrosion of Iron, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 1244-1252.
- [3] Shi, Y., Zhang, Z. Electrochemical noise study on 2024-T3 Aluminum alloy corrosion in simulated acid rain under cyclic conditions, *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 4977-4986.
- [4] Mills, D.J., Mabbutt, S. Investigation of defect in anti-corrosive organic coatings using electrochemical noise measurements, *Progress in Organic Coatings* **2000**, 39, 41-48.
- [5] Halama, M., et. al. Active corrosion management in automotive industry: hyphenation of electrochemical noise analysis with artificial neural networks – feasibility study, In *Proceedings of EUROCORR 2009*, 6.-10.9.2009, Nice (FR).